

بررسی اثر همزمان بازدارنده خوردگی آلی و نانوذرات سیلیس مزومتخلخل بر مقاومت به خوردگی فولادهای الکتروگالوانیزه

مریم پوزش^۱، فرزاد نصیرپوری^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

^{۲*} دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

* نویسنده مسئول: nasirpouri@sut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۲

چکیده

هدف اصلی از این تحقیق، بررسی اثر هم‌رسوبی نانوذرات سیلیس مزومتخلخل و بازدارنده خوردگی آلی بر روی مقاومت به خوردگی فولادهای الکتروگالوانیزه است. برای رسوب همزمان روی و نانوذرات سیلیس مزومتخلخل (Zn-MSN)، از چگالی جریان‌های و غلظت‌های مختلف نانوذرات SiO₂ استفاده شده است. شرایط رسوب‌دهی بهینه در چگالی جریان (۳۵ mA/cm²) و غلظت نانوذرات سیلیس مزومتخلخل (۰/۵ g/l) حاصل شده است. فلز روی با استفاده از حفاظت کاتدی به عنوان آند فداشونده و همزمان نانوذرات مزومتخلخل سیلیکا به عنوان لایه محافظ برای زیرلایه فولاد کربنی عمل می‌کنند. در این تحقیق، از روش الکتروگالوانیزه به عنوان جایگزین روش گالوانیزه گرم به منظور کاهش ضخامت پوشش و رفع مشکل ناحیه متاثر از گرما استفاده شده است. افزایش بیشتر مقاومت به خوردگی به دلیل حضور نانوذرات سیلیس مزومتخلخل (MSN) و بازدارنده خوردگی آلی (MBT) حاصل شده است. به منظور بررسی خصوصیات پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR) و مطالعات الکتروشیمیایی با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در حضور و عدم حضور بازدارنده‌های خوردگی بهره گرفته شده است. از آنجا که نانوذرات سیلیس در پوشش کامپوزیتی، به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی عمل می‌کنند باعث کاهش اندازه بلورهای روی در زمینه پوشش و اصلاح سطح پوشش می‌گردند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وضوح نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش (Zn-0.5MSN-MBT) با دارا بودن مقاومت انتقال بار بالا ($1.05 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$)، حضور نانوذرات سیلیس (MSN) و بازدارنده خوردگی آلی (MBT)، به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.

کلیدواژه: الکتروگالوانیزه، هم‌رسوبی، نانوذرات، سیلیس، نانو کامپوزیت، خوردگی، بازدارنده آلی

Investigating the Simultaneous Effect of Organic Corrosion Inhibitor and Mesoporous Silica Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Electrogalvanized Steels

M. Pouzesh¹, F. Nasirpouri^{2*}

¹ PhD student of Materials Engineering, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology

^{2*}PhD, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology

* Corresponding Author: nasirpouri@sut.ac.ir

Submission: 2025, 07, 16 Acceptance: 2025, 09, 03

Abstract

The main objective of this study is to investigate the effect of co-deposition of mesoporous silica nanoparticles and organic corrosion inhibitor on the corrosion resistance of electrogalvanized steels. For co-deposition of zinc and mesoporous silica nanoparticles (Zn-MSN), different current densities and concentrations of SiO₂ nanoparticles have been tested. The optimum deposition conditions were obtained at (235 mA/cm²) current density and (0.5 g/l) concentration of mesoporous silica nanoparticles. The zinc metal acts as a sacrificial anode using cathodic protection and simultaneously mesoporous silica nanoparticles act as a protective layer for the carbon steel substrate. In this study, the electrogalvanization method has been used as an alternative to hot dip galvanization method in order to reduce the coating thickness and solve the heat affected zone problem. Further increase in corrosion resistance has been achieved due to the presence of mesoporous silica nanoparticles (MSN) and organic corrosion inhibitor (MBT). In order to investigate the coating properties, FESEM scanning electron microscopy, XRD X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and electrochemical studies using electrochemical impedance and potentiodynamic polarization in 3.5 wt% NaCl solution with and without of corrosion inhibitors were used. Since the silica nanoparticles in the composite coating act as nucleation sites, the size of zinc crystals in the coating have been reduced and the coating surface has been modified. The electrochemical measurements clearly show that the corrosion resistance of the coating (Zn-0.5MSN-MBT) has been increased significantly in the presence of high charge transfer resistance ($1.847 \times 10^5 (\Omega \text{cm}^2)$), silica nanoparticles (MSN) and organic corrosion inhibitor (MBT).

Keywords: Electro galvanized, Co-deposition, Nanoparticles, Silica, Nanocomposite, Corrosion, Organic inhibitor

۱- مقدمه

حفاظت فولاد از خوردگی به دلیل استفاده زیاد در صنعت، از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از روش‌های موثر و اقتصادی برای حفاظت فولاد از خوردگی، گالوانیزه کردن است [۱]. با توجه به منفی بودن پتانسیل استاندارد روی (Zn) (۰/۷۶ - ولت) نسبت به آهن (Fe/Fe²⁺) (۰/۴۴ - ولت) در الکتروستاتیک استاندارد هیدروژن (SHE)، پوشش فلزی روی، می‌تواند هم به عنوان یک مانع فیزیکی و هم به عنوان یک لایه محافظ آندی فداشونده برای زیرلایه فولاد کربنی عمل کند [۳-۱]. از اوایل دهه ۱۹۷۰، الکتروگالوانیزه به طور گسترده برای پوشش دادن ورق‌های فولادی با فیلم‌های روی برای کاربردهای عملی در خودروسازی یا کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود پوشش روی، به ویژه در محیط‌های حاوی آلاینده‌های صنعتی و محیط‌های مرطوب، به دلیل تشکیل محصولات زنگ زده سفید در هوا هم‌چنان تمایل به خوردگی دارد. مقاومت به خوردگی پوشش روی را می‌توان با استفاده از کرومات‌ها کردن، افزایش داد. کرومات‌ها کردن، با ایجاد مانع بین سطح روی و محیط تهاجمی، از تشکیل محصولات زنگ زده سفید جلوگیری می‌کند. اما این فرآیندها به دلیل تولید پساب‌های خطرناک برای محیط زیست نامطلوب هستند [۱ و ۴-۶]. استفاده از روش‌های سازگار با محیط زیست برای کاهش خوردگی فلز به یک نگرانی رایج برای محققان تبدیل شده است. فرآیند خوردگی معمولاً در اثر تماس بین زیرلایه و محیط خورنده ایجاد می‌شود. با عملیات سطحی، می‌توان سطح تماس بین زیرلایه و محیط خورنده را کاهش داد و در نتیجه باعث جلوگیری از فرآیند خوردگی شد [۳].

برای افزایش مقاومت به خوردگی و بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های روی، از نانوذرات خارجی در زمینه پوشش روی استفاده می‌شود تا پوشش‌های نانو کامپوزیتی فراهم شود. این ذرات، ویژگی‌های ریزساختاری پوشش‌های روی را تغییر می‌دهند و بر زبری و مقاومت به خوردگی سطح اثر می‌گذارند [۴]. برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی زمینه روی از ذرات مختلف مانند TiO₂ [۷ و ۸]، ZnO [۹]، SiC [۱۰]، نانولوله‌های کربنی [۱۱-۱۲]، GO [۴ و ۱۳]، گرافن [۱۳-۱۵] و SiO₂

[۳ و ۱۶] با روش‌های مختلف استفاده شده است. در میان نانوذرات مورد استفاده برای ایجاد پوشش کامپوزیتی زمینه روی، نانوذرات مزومتخلخل سیلیس (MSN) (Mesoporous Silica Nanoparticles) به دلیل خواصی مانند دانسیته کم، غیرسمی، مورفولوژی قابل کنترل، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، رسانایی حرارتی کم، مساحت سطح ویژه بالا و زبری سطح زیاد، توجه خیلی زیادی در زمینه‌های مختلف به خود جلب کرده است [۱۷].

اخیراً توجه به نانو کامپوزیت‌های Zn-SiO₂ به دلیل مقاومت عالی در برابر خوردگی مورد توجه قرار گرفته است.

همچنین با ترکیب سیلیس در زمینه فلزی روی، در pH اسیدی ثابت، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد [۵ و ۱۶].

یکی از روش‌های افزایش مقاومت به خوردگی فولادهای کربنی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است [۱۸]. بازدارنده‌ها موادی هستند که در غلظت کم و در محیط تهاجمی، خوردگی را مهار، جلوگیری و یا به حداقل می‌رسانند. با افزودن مقادیر کم از بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های خورنده، قابلیت حفاظت از ساختارهای فلزی افزایش می‌یابد. بازدارنده‌ها از طریق جذب شیمیایی و با ترکیب میان یون‌های بازدارنده و سطح فلزی، یک لایه نازک محافظ روی سطح فلز تشکیل می‌دهند [۱۹].

بازدارنده‌ها به دلیل ویژگی عالی ضد خوردگی و هزینه کم در صنایع، از مقبولیت زیادی برخوردارند.

با این حال بسیاری از آنها دارای اثرات جانبی مانند آسیب به محیط زیست هستند. بنابراین توجه به بازدارنده‌های سازگار با محیط زیست مانند بازدارنده‌های آلی افزایش پیدا کرده است. به طور کلی، بازدارنده‌های آلی می‌توانند هم به عنوان بازدارنده‌های کاتدی و هم به عنوان بازدارنده‌های آندی یا هر دو عمل کنند.

بازدارنده‌های آلی مختلفی مانند:

۱ - H-Benzotriazole^۱ [۲۴-۲۰]

۲ - مرکاپتوبنزوتیازول^۲ [۱۸، ۱۹ و ۲۴-۲۷]

۸ - هیدروکسی کیونالین^۳ [۲۸]، ۲-آمینو-۵-نیتروتیازول^۴

^۱ 1-H-Benzotriazole

^۲ 2-Mercaptobenzothiazole

^۳ 8-Hydroxyquinoline

^۴ 2-amino-5-nitrothiazole (Enheptin) (Enheptin)

[۲۹] و ۲ - مرکاپتوبنزاوکسازول^۱ [۳۰] برای افزایش مقاومت به خوردگی فولادهای کربنی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که ۲ - مرکاپتوبنزاوکسازول (MBT) به دلیل دارا بودن حلقه‌های هتروسیکلیک N و S در مولکول‌ها به طور گسترده به عنوان بازدارنده خوردگی با کارایی بالا برای فولادهای کربنی بکار رفته است [۱۸ و ۱۹].

در این پژوهش، از نانوذرات مزومتخلخل سیلیس سنتز شده برای رسوب الکتریکی پوشش نانوکامپوزیتی Zn-MSN استفاده شده است.

هدف از این تحقیق، بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های الکتروکاتالیزه با استفاده از پوشش نانوکامپوزیتی و بازدارنده‌ی خوردگی آلی ۲ - مرکاپتوبنزاوکسازول (2-Mercaptobenzothiazole) (MBT) است. در این راستا، پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-MSN و Zn تحت چگالی جریان، زمان و غلظت‌های مختلف نانوذرات MSN در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی آلی (MBT) بررسی شده است. تأثیر شرایط رسوب‌دهی الکتریکی و بازدارنده خوردگی (MBT) بر روی ریزساختار، اندازه کریستال و مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیت Zn-MSN و Zn مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

در این تحقیق برای انجام آزمایشات انجام شده از سولفات روی ۷ آبه ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) سیگما آلد ریچ، سولفات سدیم (Na_2SO_4) مرک، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، اسید هیدروکلریک (HCl)، اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) ۹۸٪ سیگما آلد ریچ، تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) ۵۰٪ مرک، ۲- مرکاپتوبنزاوکسازول (2-Mercaptobenzothiazole) (MBT)، اتانول مطلق (مرک)، محلول آمونیاک (NH_4OH) ۵۰٪ مرک و آب دیونیزه (H_2O) استفاده شده است.

۲-۲- سنتز نانوذرات سیلیس مزومتخلخل

در این تحقیق، MCM-41 کروی با ساختار شش ضلعی در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و به روش سل-ژل تهیه شده است. درجه با اندازه گام ۰/۰۲ استفاده شده است. رفتار خوردگی

برای این منظور، ۰/۷ گرم CTAB به ۱۳۴/۵ میلی لیتر آب دیونیزه تحت هم زدن اضافه شده است. سپس ۴۷/۵ میلی لیتر اتانول و ۱۴ میلی لیتر آمونیاک به محلول اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه مخلوط شده است. در نهایت ۲/۸ میلی لیتر TEOS تحت هم زدن به سرعت افزوده شده است. هم زدن به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد ادامه یافته و بعد از حاصل شدن سوسپانسیون، نانوذرات سیلیس با سانتریفیوژ در ۷۰۰۰ دور در دقیقه از محلول جدا شده‌اند و سه بار تحت شستشو با آب دیونیزه قرار گرفته و به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شده است. در نهایت، ذرات در دمای ۵۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت با سرعت گرمایش ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه کلسینه شده‌اند.

۲-۳- رسوب‌دهی الکتریکی پوشش کامپوزیتی روی سیلیس مزومتخلخل

رسوب‌دهی الکتریکی در یک سلول دو الکترودی شامل ورق روی (۹۹/۹٪) به عنوان آند با اندازه مربعی به ابعاد ۲cm * ۲cm و فولاد کم کربن (۳۷ - St) به عنوان کاتد با قطر ۱/۳ cm انجام شده است. به منظور ایجاد پوشش بر روی زیرلایه، ابتدا کاتد فولادی تحت سمباده‌زنی با کاغذ SiC از مش ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ قرار گرفته و سپس با اتانول و آب در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه چربی‌زدایی شده‌اند. رسوب الکتریکی از یک الکترولیت شامل $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ۱M، Na_2SO_4 ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در غلظت سیلیس مزومتخلخل (MSN) ۰/۱ g/l، ۰/۱ g/l و ۰/۵ g/l در pH برابر با ۳ و دمای ۴۵ درجه سانتی گراد انجام شده است. رسوب‌دهی الکتریکی در دو چگالی جریان 35 mA/cm^2 و 55 mA/cm^2 مورد تحقیق قرار گرفته است.

۲-۴- روش‌های مشخصه‌یابی نانوذرات و پوشش‌های کامپوزیتی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا مجهز به طیف‌سنجی آنالیز پراش اشعه ایکس (EDS) مدل TESCAN برای تعیین اندازه نانوذرات MSN و بررسی مورفولوژی سطح و بررسی ساختار پوشش‌ها بهره گرفته شده است. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) در نرخ اسکن ۲/۵ تا ۱۵ میکرومتر، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر در محدوده اسکن 2θ از ۵ تا ۷۵ پوشش (Zn-MSN) در محلول ۳/۵٪ NaCl با استفاده از دستگاه

^۱ 2-Mercaptobenzoxazole (2MBO) (2-MBO)

پتانسیواستات و امپدانس الکتروشیمیایی مورد تحلیل قرار گرفته است. تمام آزمایشات الکتروشیمیایی در یک سلول سه الکترودی معمولی متشکل از الکترود Ag/AgCl (۳M KCl) به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود شمارش گر و الکترود کار (نمونه) به عنوان الکترود کمکی انجام شده است.

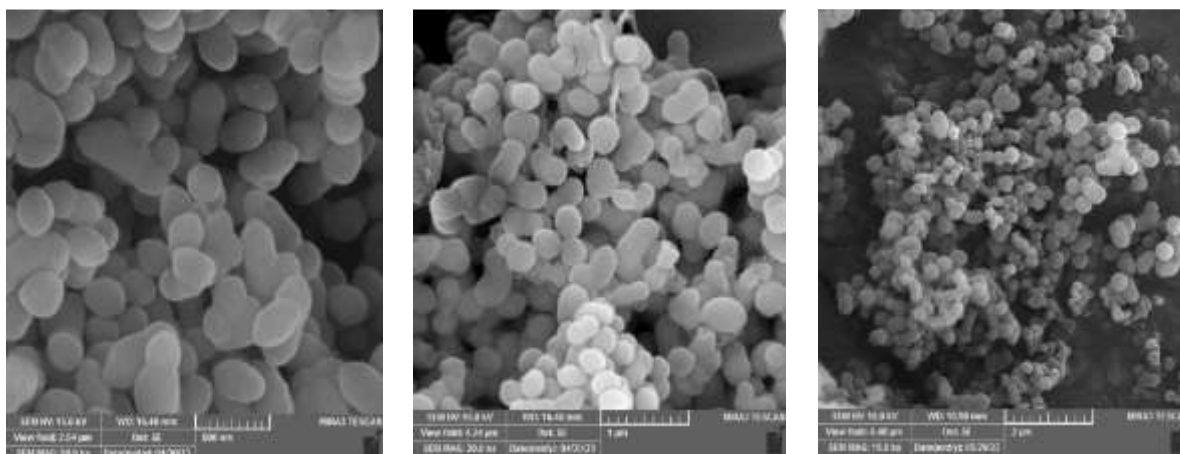
رفتار خوردگی پوشش‌های رسوب داده شده با استفاده از منحنی پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی شده است. آزمون EIS در دامنه پتانسیل ۵ میلی‌ولت در محدوده فرکانسی بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد. محاسبات الکتروشیمیایی با کمک نرم‌افزار

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار سیلیس مزومتخلخل

شکل ۱ و جدول ۱ به ترتیب تصویر FESEM برای مورفولوژی سیلیس مزومتخلخل سنتز شده و آنالیز عنصری را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، ذرات کروی با قطر متوسط ۲۲۰ تا ۲۴۰ نانومتر مشاهده می‌شود که به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند.

رفتار خوردگی پوشش‌های رسوب داده شده با استفاده از منحنی پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی شده است. آزمون EIS در دامنه پتانسیل ۵ میلی‌ولت در محدوده فرکانسی بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد. محاسبات الکتروشیمیایی با کمک نرم‌افزار



شکل ۱. تصویر SEM مربوط به MSN در بزرگنمایی‌های مختلف (الف) ۱۵KX، (ب) ۳۰KX و (ج) ۵۰KX.

جدول ۱. آنالیز عنصری EDS از نانوذرات MSN

عنصر	درصد وزنی (W%)
Si	۳۷/۰۵
O	۶۲/۹۵

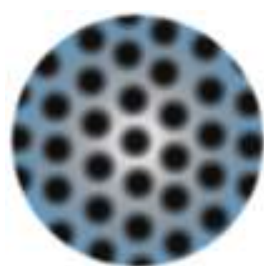
۳-۲- آنالیز XRD سیلیس مزومخلخل

برای شناسایی ساختار کریستالی MCM-41 از دسته نانوذرات سیلیس مزومخلخل (MSN)، از آنالیز XRD در محدوده 2θ بین ۵ تا ۷۵ استفاده شده است.

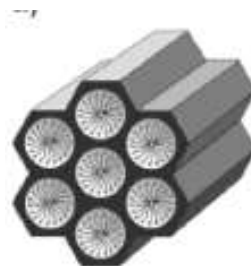
در شکل ۲ شماتیکی از نانوذرات سیلیس مزومخلخل نشان داده شده است. شکل ۳ الگوی استاندارد XRD مربوط به ساختار هگزاگونال MCM-41 را نشان می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود پیک مشخصه براگ در زاویه 2θ معادل $4/742^\circ$ ، $5/309^\circ$ درجه دیده شدند که مربوط به بازتاب از صفحات ۱۱۰ و ۲۰۰ می‌باشند.

لازم به ذکر است که نانوذرات سیلیس مزومخلخل در سطح اتمی دارای ساختار کریستالی نیستند و هیچ پیک مشخصه‌ای در زوایای بالاتر از 10° درجه مشاهده نمی‌شود و به اصطلاح حالت آمورف دارند.

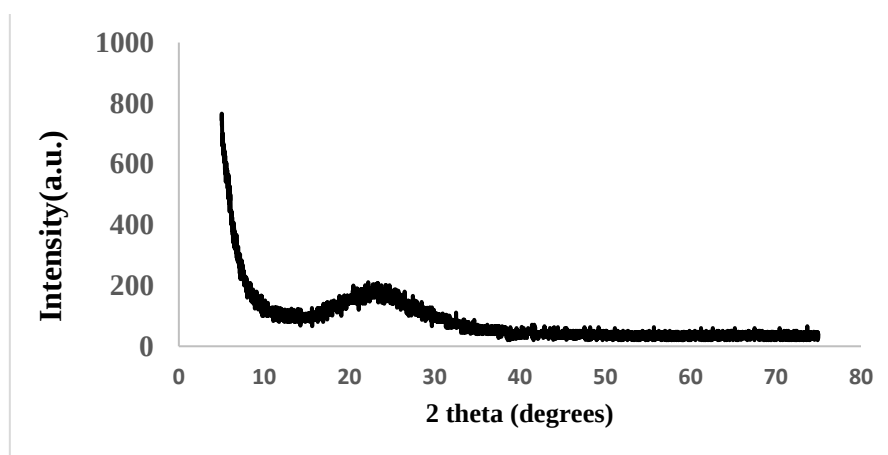


MSN



MCM-41

شکل ۲. شماتیک نشان داده شده از نانوذرات سیلیس مزومخلخل [۳۱].



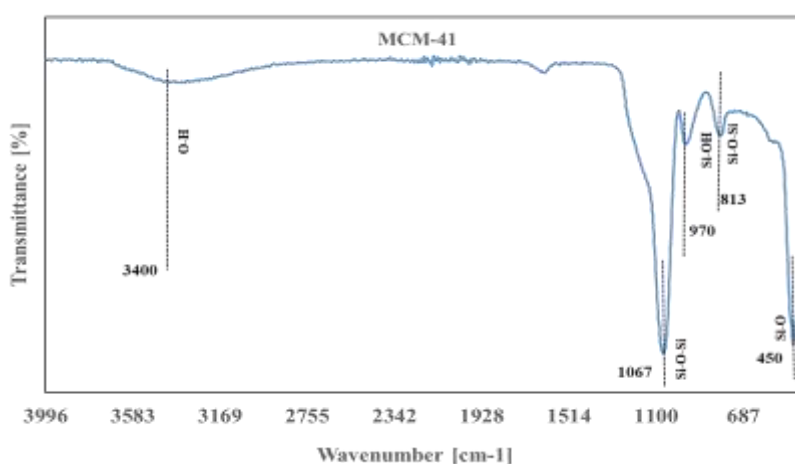
شکل ۳. الگوی XRD مربوط به (MSN) سنتز شده.

۳-۳- آنالیز FTIR سیلیس مزومتخلخل

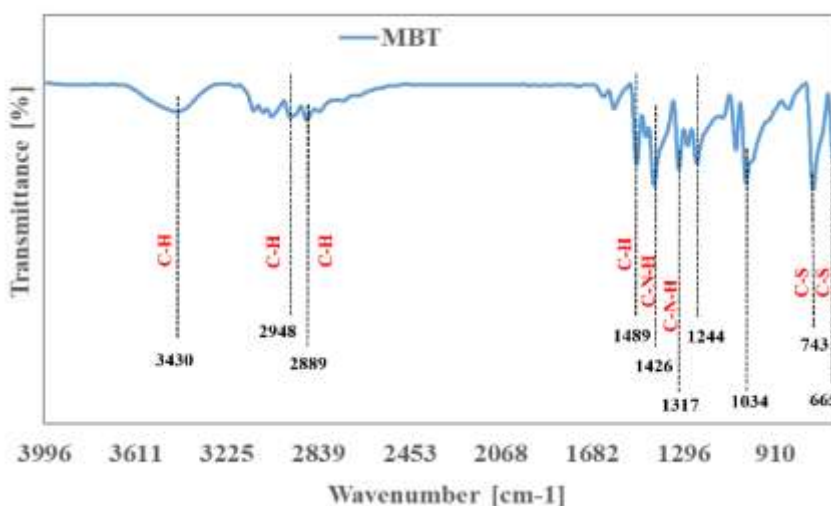
شکل ۴ آنالیز FTIR مربوط به MSN سنتز شده را برای بررسی گروه‌های عاملی نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، پیک‌های جذب در ۸۱۳، ۴۵۰ و ۱۰۶۷ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O-Si و O-Si-O می‌باشد. پیک موجود در ۳۴۰۰ و ۹۷۰ مربوط به پیوند O-H و Si-OH است.

۳-۴- آنالیز FTIR بازدارنده خوردگی (MBT)

شکل ۵ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز از بازدارنده آلی ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول ($C_7H_5NS_2$) (MBT) را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، پیک‌های جذب در محدوده (۲۸۰۰-۳۵۰۰) و ۱۴۸۹ مربوط به پیوند (C-H) و پیک‌های موجود در (۱۳۱۷، ۱۴۲۶) و (۷۴۳، ۶۶۵) به ترتیب مربوط به (C-S) و (C-N-H) می‌باشند. شکل ۶ ساختار بازدارنده آلی (MBT) را نشان می‌دهد.

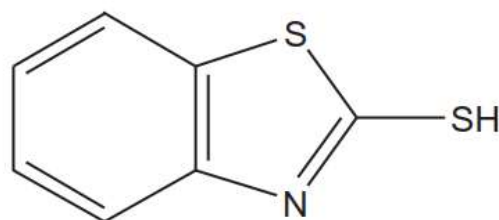


شکل ۴. آنالیز FTIR مربوط به MSN سنتز شده.



شکل ۵. آنالیز FTIR مربوط به بازدارنده آلی MBT.

با توجه به شکل ۶، این بازدارنده آلی یکی از مشتقات بنزوتیازولها است که در آن یک حلقه تیازول به حلقه بنزی متصل شده است و به صورت دو فرم تاتومری تیول و تیون وجود دارد که نشان دهنده ظرفیت مولکول برای تشکیل مشتقات جایگزین در اتمهای گوگرد و نیتروژن است.

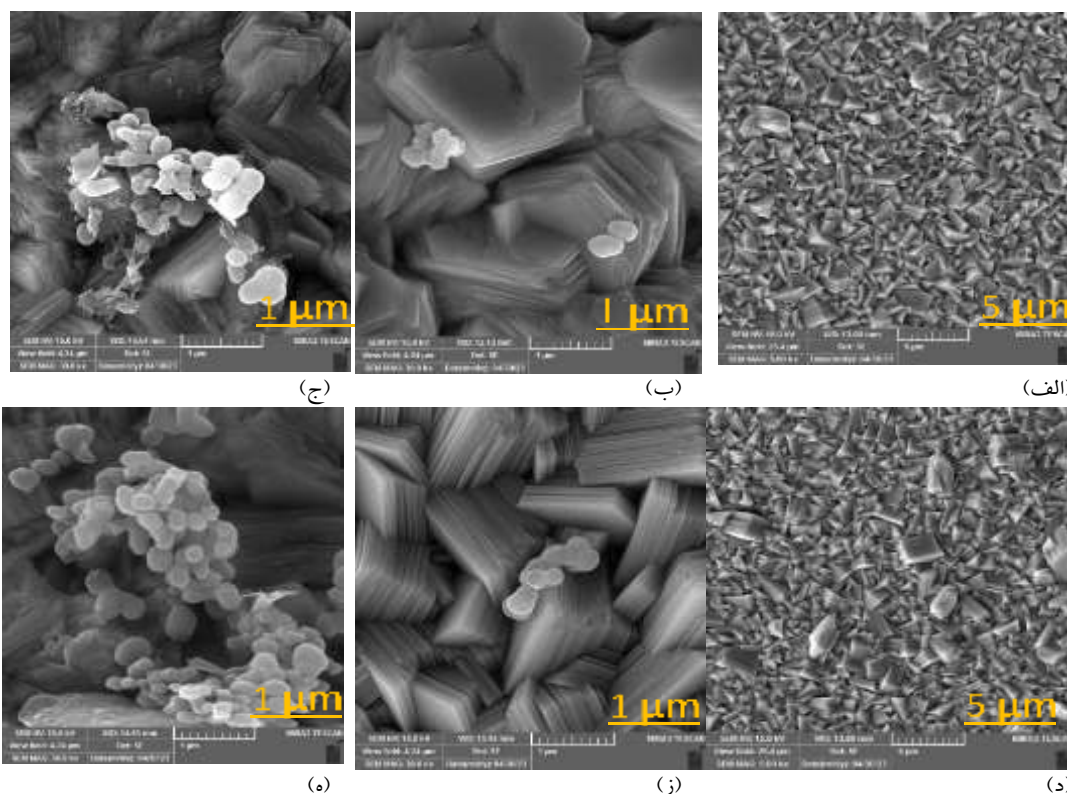


شکل ۶. ساختار بازدارنده آلی (MBT) [۱۸].

۳-۵. بررسی ریزساختار پوشش کامپوزیتی

مورفولوژی و آنالیز عنصری سطح پوشش نانوکامپوزیتی Zn-MSN براساس تغییرات غلظت و چگالی جریان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و پراش اشعه ایکس (EDS) در شکل ۷ و جدول ۲ آورده شده است.

با توجه به شکل ۷-الف و د، مورفولوژی پوشش روی خالص با تغییر چگالی جریان، تغییر قابل ملاحظه‌ای نداشته است. نانوذرات سیلیس مزو متخلخل می‌توانند هم به عنوان لایه محافظ درون پوشش روی ترکیب شوند و هم در اثر حفاظت کاتدی فولاد به وسیله پوشش روی، این نانوذرات می‌توانند در اثر شرایط قلیایی ایجاد شده، به عنوان بازدارنده آزاد شوند. با توجه به شکل ۷، با افزایش غلظت نانوذرات سیلیس مزو متخلخل، میزان نانوذرات واقع در سطح افزایش یافته است. با افزایش چگالی جریان از 35 mA/cm^2 به 55 mA/cm^2 ، میزان آگلومره شدن ذرات و توزیع غیریکنواخت ذرات در سطح افزایش می‌یابد و ذرات فرصت کافی برای رسوب در مکان مناسب ندارند. جدول ۲ آنالیز عنصری (EDS) از سطح پوشش نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. مطابق این جدول، با افزایش چگالی جریان از 35 mA/cm^2 به 55 mA/cm^2 و افزایش غلظت نانوذرات از 0.1 g/l به 0.5 g/l میزان عنصر Si و O افزایش یافته در حالیکه میزان عنصر Zn کاهش یافته است. شکل ۸ نقشه توزیع عناصر EDS از سطح پوشش نانوکامپوزیتی برای عناصر Zn، Si و O و توزیع این عناصر در سطح را نشان می‌دهد.



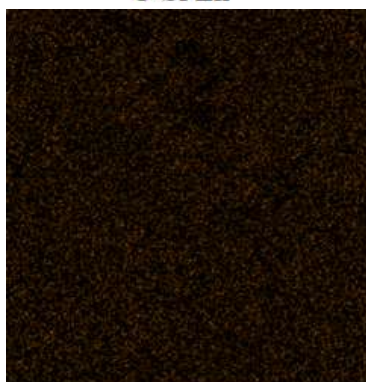
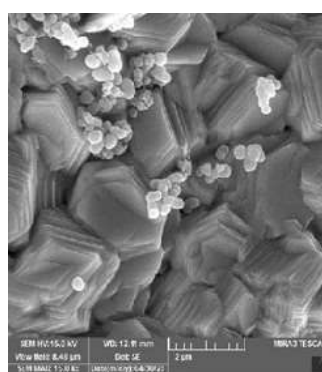
شکل ۷. تصویر FESEM مربوط به پوشش در غلظت‌های مختلف در مدت زمان ۳ دقیقه (الف، ب، ج) غلظت. 0.1 g/l و 0.5 g/l ، چگالی جریان 35 mA/cm^2 و (د، ز، ه) غلظت 0.1 g/l و 0.5 g/l ، چگالی جریان 55 mA/cm^2 .

جدول ۲. آنالیز عنصری EDS پوشش نانوکامپوزیتی Zn-MSN در غلظت و چگالی جریان مختلف

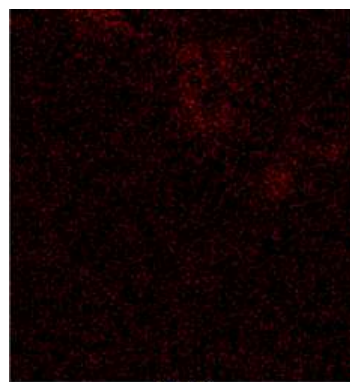
عنصر	درصد وزنی (W%)					
	۰ g/l		۰/۱ g/l		۰/۵ g/l	
	۳۵ mA/cm ²	۵۵ mA/cm ²	۳۵ mA/cm ²	۵۵ mA/cm ²	۳۵ mA/cm ²	۵۵ mA/cm ²
Si	–	–	۳/۱۲	۷/۵۴	۶/۲۰	۹/۴۳
O	۵/۵۶	۴/۴۴	۶/۴۸	۱۲/۴۴	۸/۱۶	۱۴/۳۳
Zn	۹۴/۴۴	۹۵/۵۶	۹۰/۴۰	۸۰/۰۲	۸۵/۶۴	۷۶/۲۴



O Si Zn



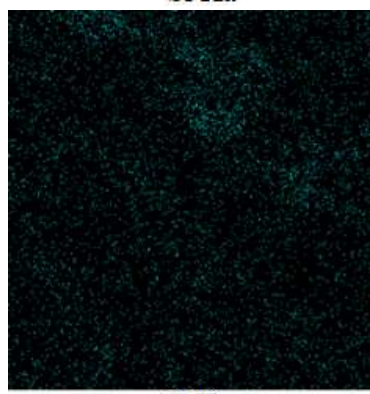
Zn Ka



Si Ka



O Si Zn



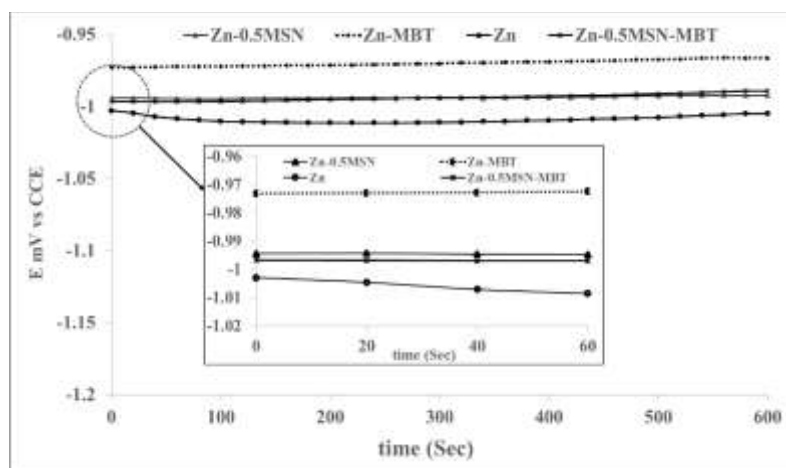
O Ka

شکل ۸. نقشه توزیع عناصر EDS از سطح پوشش کامپوزیتی Zn-0.5MSN

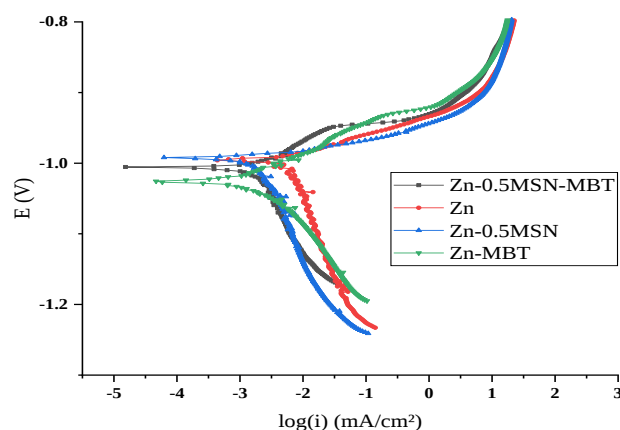
۳-۶- بررسی خواص خوردگی

آزمون‌های الکتروشیمیایی برای بررسی اثر نانوذرات سیلیس مزو متخلخل (MSN) و بازدارنده آلی (MBT) بر روی مقاومت به خوردگی فولادهای الکتروگالوانیزه صورت گرفته است. شکل ۹ پتانسیل مدار باز (OCP) برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. پتانسیل برای همه نمونه‌ها حالت منفی را نشان می‌دهد ولی در اثر حضور بازدارنده خوردگی، پتانسیل مدار باز اندکی افزایش یافته است که این عامل را می‌توان به جذب بازدارنده خوردگی بر روی سطح فولاد کربنی نسبت داد. شکل ۱۰ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از نمونه‌ها را در حضور و عدم حضور نانوذرات سیلیس و بازدارنده خوردگی نشان می‌دهد. پارامترهای محاسبه شده از آزمون پلاریزاسیون

پتانسیودینامیک برای نمونه‌های مختلف در محلول ۳/۵٪ NaCl، در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به شکل ۱۰ و جدول ۳، می‌توان گفت که در اثر اضافه شدن بازدارنده خوردگی آلی (MBT)، چگالی جریان خوردگی در نمونه Zn و Zn-0.5MSN به میزان قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. از سویی در اثر حضور نانوذرات سیلیس به صورت هم‌رسوبی با روی، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. چگالی جریان خوردگی نمونه‌ها به ترتیب $(Zn-0.5MSN-MBT > Zn-MBT > Zn-0.5MSN > Zn)$ افزایش یافته است. بنابراین مقاومت به خوردگی نمونه $(Zn-0.5MSN-MBT)$ نسبت به نمونه‌های دیگر افزایش چشمگیری داشته است.



شکل ۹. نمودار پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه پوشش در حضور و عدم حضور نانوذرات سیلیس و بازدارنده خوردگی.



شکل ۱۰. نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

جدول ۳. پارامترهای آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ NaCl

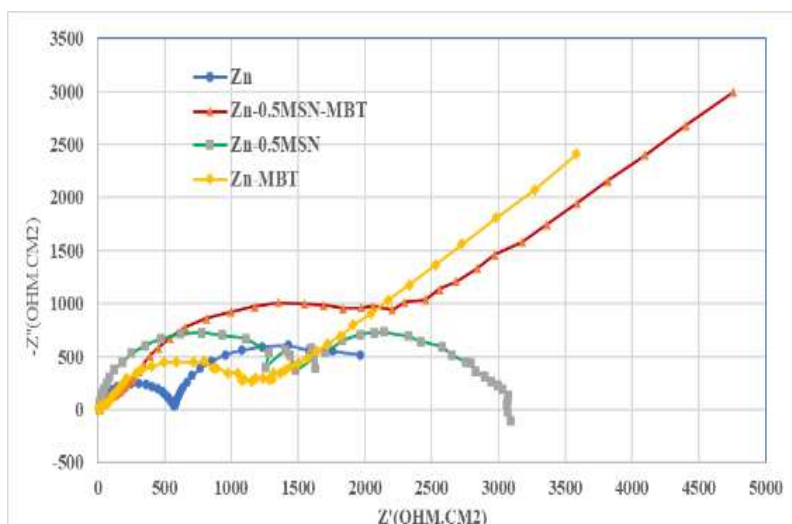
نمونه	I _{corr} (mA/cm ²)	E _{corr} (mV)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)
Zn	۰/۰۰۵۸۳	-۹۹۲/۸	-۲۱۸	۲۶
Zn-0.5MSN	۰/۰۰۲۲۷	-۹۹۸/۷۸	-۲۰۲	۱۹
Zn-MBT	۰/۰۰۱۹۷	-۱۰۱۱/۹	-۱۰۶	۳۵
Zn-0.5MSN-MBT	۰/۰۰۱۶۲	-۱۰۰۲/۹	-۱۶۳	۴۵

کربنی به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی تقویت می‌شود. با توجه به این که MBT در محیط‌های اسیدی دارای بار مثبت بوده و در شرایط خوردگی در محیط ۳/۵٪ NaCl به دلیل حضور یون‌های کلر، شرایط اسیدی برای MBT فراهم می‌شود، در نتیجه جذب MBT بر روی فولاد کربنی از طریق جذب الکترواستاتیک صورت می‌گیرد و باعث قفل شدن مکان‌های خوردگی فعال بر روی سطح می‌شود [۲۶].

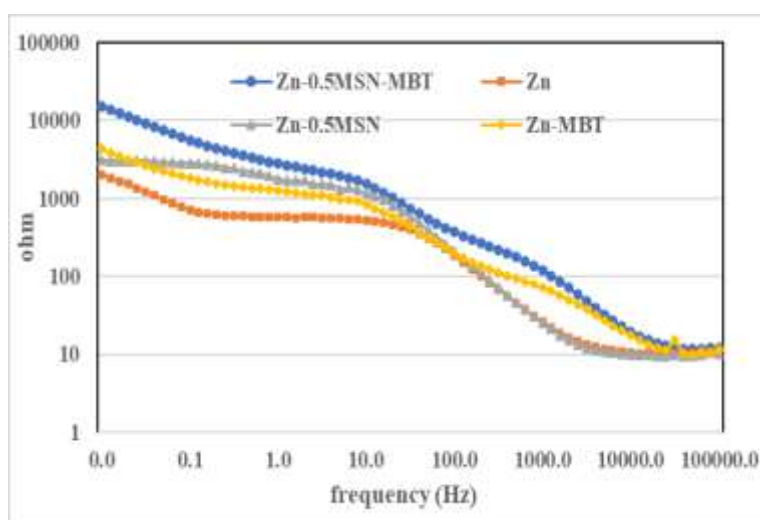
شکل ۱۱-ب نمودار Bode را در فرکانس‌های مختلف نشان می‌دهد با توجه به اینکه، مدول امپدانس در فرکانس‌های پایین، مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد.

در شکل ۱۱-ب در تمام فرکانس‌ها، مقادیر قدر مطلق امپدانس در شکل ۱۱-ب (Zn-0.5MSN-MBT) نسبت به سایر نمونه‌ها مقادیر بالاتری را نشان می‌دهد. در شکل ۱۱-ج تغییر زاویه فاز با فرکانس برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. با توجه به این شکل، نمونه (Zn-0.5MSN-MBT) بالاترین زاویه فاز را در فرکانس‌های بالاتر از خود نشان می‌دهد.

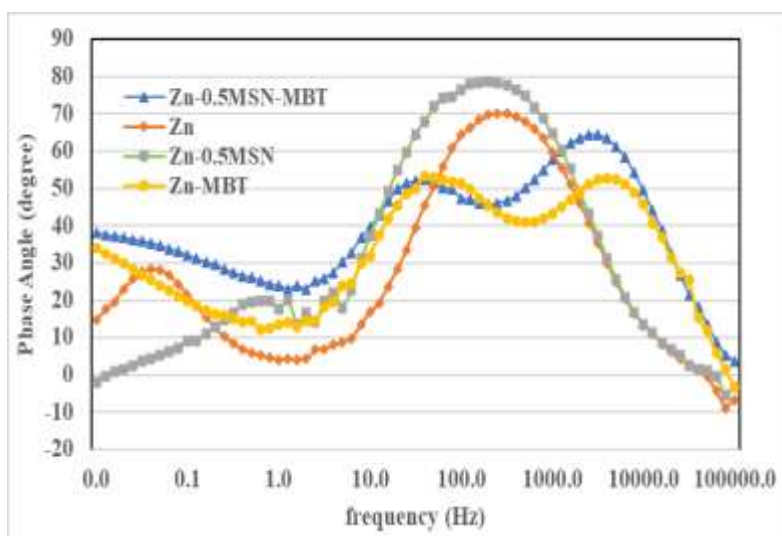
شکل ۱۱-الف آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از نمونه‌های مختلف در حضور و عدم حضور نانوذرات و بازدارنده خوردگی را نشان می‌دهد. هم‌رسوبی نانوذرات سیلیس با روی، منجر به افزایش مقاومت انتقال بار و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. افزایش مقاومت به خوردگی نمونه (Zn-0.5MSN) نسبت به Zn، نشان دهنده حضور نانوذرات سیلیس به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی فعال در پوشش است. در بین تمام نمونه‌ها، نمونه (Zn-0.5MSN-MBT) در اثر حضور بازدارنده خوردگی آلی (MBT)، دارای بالاترین مقاومت به خوردگی است. در این نمونه، مقاومت انتقال بار زیاد همراه با حضور عنصر واربرگ، می‌تواند نشان دهنده این باشد که فرآیند خوردگی نه تنها در انتقال بار، بلکه در نفوذ نیز با مقاومت روبرو است. برای جذب بازدارنده خوردگی روی سطح، بار اضافی سطح از اهمیت زیادی برخوردار است. زمانی که بارهای سطح بازدارنده خوردگی با بار سطح فولاد کربنی مخالف باشد، مطمئناً جذب مولکول‌های بازدارنده خوردگی روی سطح فولاد



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۱. آزمون الکتروشیمیایی از نمونه‌های مختلف الف) نمودار نایکویست، ب) نمودار Bode و ج) نمودار فاز، در حضور و عدم حضور نانوذرات سیلیس مزومتخلخل و بازدارنده خوردگی.

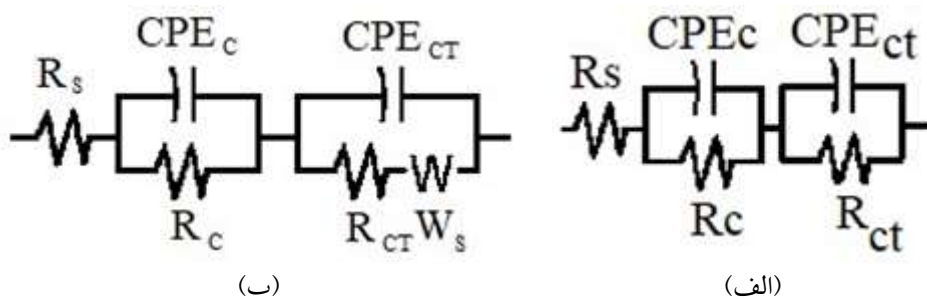
پوشش، CPE_{CT} خازن لایه پوشش، (R_{CT}) مقاومت انتقال بار و (W) واربرگ که انتقال یون یا نفوذ ذرات الکتروفعال را در میان سطح الکتروود نشان می‌دهد.

حضور غلظت مناسب از نانوذرات سیلیس، به دلیل ایجاد تخلخل سطحی، منجر به افزایش مقاومت انتقال بار و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. در اثر افزودن بازدارنده خوردگی، نمونه $Zn-0.5MSN-MBT$ دارای چگالی جریان کم‌تر و مدول امپدانس بالاتر در فرکانس پایین است.

مدل مدار معادل پیشنهادی برای برازش نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۱۲ نشان داده شده و پارامترهای مربوط به مدار معادل برای نمونه‌های مختلف در چگالی جریان 35 mA/cm^2 در جدول ۴ آورده شده است. مدارهای معادل و مقادیر پارامترهای مربوطه با استفاده از نرم‌افزار ZSIM استخراج شده است. دو مدار معادل با عناصر مختلف از جمله: (R_s) نشان‌دهنده مقاومت محلول، (R_c) مقاومت پوشش، CPE_c خازن لایه

جدول ۴. پارامترهای آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-MSN در محلول ۳/۵ wt% NaCl در غلظت‌های مختلف و چگالی جریان 35 mA/cm^2

چگالی جریان	$I_d = 35 \text{ mA/cm}^2$			
نمونه	Zn	Zn-0.5MSN	Zn-MBT	Zn-0.5MSN-MBT
غلظت نانوذرات سیلیس	$C_{MCM} = 0 \text{ g/l}$	$C_{MCM} = 0.5 \text{ g/l}$	$C_{MCM} = 0 \text{ g/l}$	$C_{MCM} = 0.5 \text{ g/l}$
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	۱۰/۴۳	۹/۶۷۹	۸/۱۴۲	۹/۴۳۴
$CPE_c - Y(F\text{cm}^{-2}s^{p-1})$	$1/11 * 10^{-5}$	$8/925 * 10^{-6}$	$6/053 * 10^{-5}$	$2/917 * 10^{-5}$
$CPE_c - n$	۰/۹۴۹۶	۰/۹۷۸۶	۰/۶۴۲۷	۰/۷۱۸۵
$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	۵۶۵/۲	۱۴۴۵	۱۵۱۳	۱۷۴۴
$CPE_{CT} - Y(F\text{cm}^{-2}s^{p-1})$	$4/786 * 10^{-3}$	$3/143 * 10^{-4}$	$1/499 * 10^{-3}$	$2/023 * 10^{-6}$
$CPE_{CT} - n$	۰/۹۷۵۲	۰/۹۰۸۶	۰/۹۸۷۶	۰/۹۸۹۵
$R_{CT} (\Omega \text{ cm}^2)$	۱۳۶۶	۱۵۸۲	$1/204 * 10^4$	$1/847 * 10^5$
$W (\Omega)$	—	—	$8/673 * 10^{-4}$	$2/809 * 10^{-4}$



شکل ۱۲. مدل مدار معادل مورد استفاده برای برازش نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی Zn (الف) و Zn-0.5MSN (ب) و Zn-MBT (ب) و Zn-0.5MSN-MBT (الف)

۴- نتیجه گیری

- در این تحقیق رسوبدهی همزمان پوشش نانوکامپوزیتی Zn-MSN بر روی زیرلایه فولاد کربنی (۳۷ - St) انجام شده است. نانوذرات سیلیس در پوشش کامپوزیتی، باعث کاهش حفرات موجود در زمینه روی و فشردگی پوشش می‌شوند. از سویی دیگر، حضور نانوذرات سیلیس باعث افزایش میزان هسته‌زایی و کاهش رشد کریستال‌های روی و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شوند به طوری که چگالی جریان خوردگی برای پوشش نانوکامپوزیتی Zn-MSN (0.00227 mA/cm^2) نسبت به پوشش Zn (0.0583 mA/cm^2) مقادیر کمتری دارا می‌باشد. حضور بازدارنده خوردگی آلی (MBT) در محلول حاوی NaCl ۳/۵٪، به دلیل جذب الکترواستاتیک بر روی سطح نمونه، باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش روی و پوشش نانوکامپوزیتی می‌شود.
- بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه Zn-0.5MSN-MBT می‌باشد که مقاومت انتقال بار بالا ($10^5 \Omega \text{cm}^2$) $1/847$ در کنار حضور عنصر واربرگ (W) و کم بودن مقدار خازن لایه دوگانه ($10^{-6} \text{ Fcm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) $2/023$ منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شده است. مطابق اندازه‌گیری‌ها و آزمایشات انجام شده، مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به ترتیب $\text{Zn-0.5 MSN} > \text{Zn-MBT} > \text{Zn}$ و $\text{Zn-0.5 MSN-MBT} > \text{Zn-0.5 MSN}$ کاهش یافته است.

تشکر و قدردانی

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پژوهش را به پایان برسانم. از استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر فرزاد نصیرپوری به عنوان استاد راهنما، که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده‌اند، کمال تشکر را دارم.

مراجع

- [1] R. Kumar Swain, P. Upadhyay, A. Nag, A. Banerjee, A. N. Bhagat, A. Basu, and A. Mallik, Electro-galvanization of zinc and zinc-nickel onto mild steel for improved corrosion resistance, Materials Today Proceedings, Vol. 62, 2022, pp. 6257–6264.
- [2] X. Guan and J. Shi, Protection of galvanized steel using benzotriazole as a corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution and alkali-activated fly ash solution, Cement and Concrete Composites, Vol. 136, 2023, pp. 104880.
- [3] T. Liang, H. Yuan, C. Li, S. Dong, C. Zhang, G. Cao, Y. Fan, X. Zhao, and X. Cao, Corrosion inhibition effect of nano-SiO₂ for galvanized steel superhydrophobic surface, Surface and Coatings Technology, Vol. 406, 2021, pp. 126673.
- [4] R. Kumar Swain, P. Upadhyay, A. Nag, A. Banerjee, A. N. Bhagat, A. Basu, and A. Mallik, Electro-galvanization of zinc and zinc-nickel onto mild steel for improved corrosion resistance, Materials Today Proceedings, Vol. 62, 2022, pp. 6257–6264.
- [5] K. Alipour and F. Nasirpour, Effect of Morphology and Surface Modification of Silica Nanoparticles on the Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Based Nanocomposite Coatings, J. Electrochem. Soc, Vol. 166, No. 2, 2019, pp. D1–D9.
- [6] N. A. Polyakov, I. G. Botryakova, V. G. Glukhov, G. V. Red'kina, and Yu. I. Kuznetsov, Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel, Chemical Engineering Journal, Vol. 421, 2021, pp. 127775.
- [7] M. K. Punith Kumar, T. V. Venkatesha, M. K. Pavithra, and A. N. Shetty, A Study on Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Rutile TiO₂ Composite Coatings, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, Vol. 42, No. 10, 2012, pp. 1426–1434.
- [8] A. A. Daniyan, L. E. Umore, A. P. I. Popoola, and O. S. I. Fayomi, Comparative studies of microstructural, tribological and corrosion properties of Zn-TiO₂ and Zn-TiO₂-WO₃ nano-composite coatings, Results in Physics, Vol. 7, 2017, pp. 3222–3229.
- [9] K. Vathsala and T. V. Venkatesha, Zn-ZrO₂ nanocomposite coatings: Electrodeposition and evaluation of corrosion resistance, Applied Surface Science, Vol. 257, No. 21, 2011, pp. 8929–8936.
- [10] M. Sajjadnejad, A. Mozafari, H. Omidvar, and M. Javanbakht, Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings, Applied Surface Science, Vol. 300, 2014, pp. 1–7.
- [11] M. Peshova, V. Bachvarov, St. Vitkova, G. Atanasova, and N. Boshkov, Electrodeposited zinc composite coatings with embedded carbon nanotubes – advanced composite materials for better corrosion protection,

- Transactions of the IMF, Vol. 96, No. 6, 2018, pp. 324–331.
- [12] S. Ranganatha and T. V. Venkatesha, Fabrication and electrochemical characterization of Zn–halloysite nanotubes composite coatings, RSC Adv, Vol. 4, No. 59, 2014, pp. 31230–31238.
- [13] M. K. Punith Kumar, M. Y. Rekha, and C. Srivastava, Electroganization using new generation coatings with carbonaceous additives: progress and challenges, Corrosion Reviews, Vol. 39, No. 1, 2020, pp. 15–26.
- [14] M. K. Punith Kumar, M. P. Singh, and C. Srivastava, Electrochemical behavior of Zn–graphene composite coatings, RSC Adv, Vol. 5, No. 32, 2015, pp. 25603–25608.
- [15] G. Song, S. Li, G. Liu, Q. Fu, and C. Pan, Influence of Graphene Oxide Content on the Zn–Gr Composite Layer Prepared by Pulse Reverse Electro-plating, J. Electrochem Soc, Vol. 165, No. 11, 2018, pp. 501–510.
- [16] K. Alipour and F. Nasirpour, Smart anti-corrosion self-healing zinc metal-based molybdate functionalized-mesoporous-silica (MCM-41) nanocomposite coatings, RSC Adv, Vol. 7, No. 82, 2017, pp. 51879–51887.
- [17] Y. Yan, Y. Cai, X. Liu, G. Ma, W. Lv, and M. Wang, Hydrophobic Modification on the Surface of SiO₂ Nanoparticle, American Chemical Society (ACS), Vol. 36, 2020, pp. 14924–14932.
- [18] H. Cen, J. Cao, Z. Chen, and X. Guo, 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO₂-H₂O condition, Applied Surface Science, Vol. 476, 2019, pp. 422–434.
- [19] M. Amini, R. Naderi, M. Mahdavian, and A. Badiei, Effect of Piperazine Functionalization of Mesoporous Silica Type SBA-15 on the Loading Efficiency of 2-Mercaptobenzothiazole Corrosion Inhibitor, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 59, No. 8, 2020, pp. 3394–3404.
- [20] Y. Zhao, J.-B. Xu, J. Zhan, Y.-Q. Chen, and J.-M. Hu, Electrodeposited superhydrophobic mesoporous silica films co-embedded with template and corrosion inhibitor for active corrosion protection, Applied Surface Science, Vol. 508, 2020, pp. 145242.
- [21] D. Borisova, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, Mesoporous Silica Nanoparticles for Active Corrosion Protection, ACS Nano, Vol. 5, No. 3, 2011, pp. 1939–1946.
- [22] G. Szabó, E. Albert, J. Both, L. Kócs, G. Sáfrán, A. Szöke, Z. Hórvölgyi, and L. M. Mureşan, Influence of embedded inhibitors on the corrosion resistance of zinc coated with mesoporous silica layers, Surfaces and Interfaces, Vol. 15, 2019, pp. 216–223.
- [23] X. Guan and J. Shi, Protection of galvanized steel using benzotriazole as a corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution and alkali-activated fly ash solution, Cement and Concrete Composites, Vol. 136, 2023, pp. 104880.
- [24] U. Eduok, O. Faye, and J. Szpunar, Effect of benzothiazole biocide on SRB-induced biocorrosion of hot-dip galvanized steel, Engineering Failure Analysis, Vol. 93, 2018, pp. 111–121.
- [25] L. Ruggiero, E. Di Bartolomeo, T. Gasperi, I. Luisetto, A. Talone, F. Zurlo, D. Peddis, M. A. Ricci, and A. Sodo, Silica nanosystems for active antifouling protection: nanocapsules and mesoporous nanoparticles in controlled release applications, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 798, 2019, pp. 144–148.
- [26] A. Chenan, S. Ramya, R. P. George, and U. K. Mudali, 2-Mercaptobenzothiazole-Loaded Hollow Mesoporous Silica-Based Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Modified 9Cr-1Mo Ferritic Steel, Corrosion, Vol. 70, No. 5, 2014, pp. 496–511.
- [27] M. Gholami, I. Danaee, M. H. Maddahy, and M. RashvandAvei, Correlated ab Initio and Electroanalytical Study on Inhibition Behavior of 2-Mercaptobenzothiazole and Its Thiole–Thione Tautomerism Effect for the Corrosion of Steel (API 5L X52) in Sulphuric Acid Solution, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 52, No. 42, 2013, pp. 14875–14889.
- [28] V. Prachayasittikul, V. Prachayasittikul, S. Prachayasittikul, and S. Ruchirawat, 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications, DDDT, 2013, pp. 1157.
- [29] S. Javadpour, A. Hosseinzadeh, Investigation of Two Organic Corrosion Inhibitor by Density Function Theory and Electrochemical Tests for Prevention the Corrosion of Carbon Steel in 1M HCl Environment, Corrosion Science and Engineering Journal, Vol. 38, No. 10, 2020, pp. 19–30.
- [30] A. Zamani Gharaghooshi, N. Esmacili, E. Akbarinezhad, J. Neshati, Investigation of Corrosion Inhibitive Effects of 2-Mercaptobenzoxazole and 2-Aminobenzimidazole on API-5L X60 in Sweet Corrosion Media, Corrosion Science and Engineering Journal, Vol. 9, No. 32, 2019, pp. 45–64.
- [31] X.-P. Kong, B.-H. Zhang, and J. Wang, Multiple Roles of Mesoporous Silica in Safe Pesticide Application by Nanotechnology: A Review, J. Agric. Food Chem, Vol. 69, No. 24, 2021, pp. 6735–6754.

